

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-054123

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C23C 8/02  
C23C 8/26

(21)Application number : 06-135715

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC  
MAIZURU KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : TAWARA MASAOKI  
TOMOTA KOICHI  
KITANO KENZO  
MINATO TERUO

## (54) NITRIDING METHOD FOR STEEL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the unevenness of nitriding or the like caused by foreign matter and oxidized films and to simply execute uniform and hard nitriding by previously forming a fluoride film on the surface layer of steel, thereafter executing heating treatment in a nitriding atmosphere and forming a nitriding layer.

CONSTITUTION: Steel is degreased to clean and thereafter is held under heating up to about 150-350° C in an atmosphere of reaction gas contg. fluorine such as NF<sub>3</sub>. In this way, residual organic and inorganic foreign matter and oxidized films on the surface of the steel are removed to form an extremely thin fluoride film of FeF<sub>2</sub>, CrF<sub>2</sub> or the like. After that, this steel is heated to a nitriding temp. of about 480-700° C in a nitriding atmosphere contg. NH<sub>3</sub> or the like. Thus, the fluoride film is reduced or dissolved by H<sub>2</sub> or a trace amt. of moisture, and the adsorption of N is uniformly and swiftly executed to form a good nitriding layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2881111

[Date of registration] 29.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 09-05744

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.04.1997

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-54123

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	8/02	7516-4K		
	8/26	7516-4K		

審査請求 有 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-135715
(62)分割の表示	特願平1-177660の分割
(22)出願日	平成1年(1989)7月10日

(71)出願人	000126115 大同ほくさん株式会社 北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地
(71)出願人	594102452 舞鶴興業株式会社 大阪府大阪市鶴見区今津北1丁目9番8号
(72)発明者	田原 正昭 大阪府高槻市宮之川原5丁目35-4
(72)発明者	友田 孝一 大阪府泉南郡阪南町尾崎285-1 公団尾崎14-402
(74)代理人	弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋼の窒化方法

(57)【要約】

【目的】窒化处理前洗浄後の残存有機無機異物や、被処理物の酸化皮膜による窒化ムラ等の発生を効果的に解消して、均一な窒化層を形成するための窒化方法を提供する。

【構成】鋼の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法であって、鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面層にフッ化物膜を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鋼の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法において、鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面層にフッ化物膜を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成することを特徴とする鋼の窒化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は鋼の表面に窒化層を形成して耐摩耗性を向上させる鋼の窒化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 耐摩耗性、耐食性、疲労強度等の機械的性質を向上させる目的で、鋼の表面に窒化物の層を形成する窒化法あるいは、浸炭窒化法として従来採用されてきた方法は次のようなものである。

(イ)  $\text{NaCN}$ 、 $\text{KCN}$  等のシアン系溶融塩による方法（タフトライド法）

(ロ) グロー放電による窒化（イオン窒化）

(ハ) アンモニアまたはアンモニアと炭素源を有するガス（例えば  $\text{RX}$  ガス）との混合ガスによる窒化（ガス窒化、ガス軟窒化）

【0003】 これらのうち、(イ)の方法は、有害な溶融塩を用いるので作業環境、廃棄物処理等の点で将来的に好ましくない。また、(ロ)の方法は、低真空の  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  雰囲気中でグロー放電により窒化するもので、スパッタリングに伴う清浄化作用により酸化皮膜の影響は少なくなるが、局所的な温度差による窒化ムラが発生しやすい。また、この方法は、処理物の形状寸法に制約が大きく、コスト高となるという問題点がある。さらに、上記(ハ)の方法は、窒化ムラが生じやすい等、処理の安定性に問題があり、しかも深い窒化層を得るためには長時間を要するという問題点もある。

【0004】 一般に、鋼は  $500^\circ\text{C}$  以上の温度で窒化されるが、鋼表面層への窒素の吸着、拡散には、金属表面の活性度が高いことが必要で、有機、無機系の汚れは勿論、酸化皮膜や  $\text{O}_2$  の吸着皮膜が存在しないことが望ましい。また、酸化皮膜の存在は、窒化ガスであるアンモニアの解離度を助長する点でも好ましくない。しかしながら、実際にはガス窒化法において酸化皮膜の形成を防止することは不可能であり、例えばクロムを多量に含まない肌焼鋼や構造用鋼の場合でも  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  の温度でも、 $\text{NH}_3$  や  $\text{NH}_3 + \text{RX}$  の雰囲気下でも薄い酸化物質が形成される。クロム等酸素との親和力の大きい元素を多量に含む鋼種ではこの傾向が更に強くなる。

【0005】 このような酸化物の形成は、同一部品でも表面状態や加工条件等によって変化し、結果的に不均一な窒化層を形成していた。典型的な例として、たとえばオーステナイト系のステンレスの冷間加工品等の場合は、処理炉に挿入する前にフッ硝酸により洗浄して表面の不動態皮膜を完全に除去しても、満足な窒化層を形成

するのはほとんど不可能である。なお、窒化ムラについてはガス軟窒化のみでなく、窒化鋼やステンレス鋼に対するアンモニアのみによる窒化（ガス窒化）においても同様に発生する。また、通常の構造用鋼の場合でも歯車のごとき形状の複雑な部品の場合窒化ムラが発生し易いという基本的な問題がある。

【0006】 上記のようなガス窒化、ガス軟窒化の本質的な問題点を改良する手段として、塩化ビニル樹脂を処理物（ワーク）とともに炉に挿入する方法や、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  等をふりかけて  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  に加熱し、 $\text{HCl}$  を発生させて酸化物の発生を防止するとともにその除去をはかる方法、あるいは予め表面にメッキを施して酸化物を抑制する方法等が過去に提唱されたことがあるが、ほとんど実用化されていないのが現状である。 $\text{HCl}$  によって鋼表面に  $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$  等の塩化物が析出するが、これらは窒化温度以下の温度で極めて脆く、しかも昇華、蒸発しやすいため、塩化物膜は形成されず、若干の酸化皮膜抑制効果はあるものの取扱いそのものの煩雑さや炉材の損傷が著しいことと相まって実用的には有効とはいえないのである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑み、窒化処理前洗浄後の残存有機無機異物や、被処理物の酸化皮膜による窒化ムラ等の発生を効果的に解消すること、およびこの目的を達成するため、処理プロセス上シンプルなシステムを提供することを課題としている。

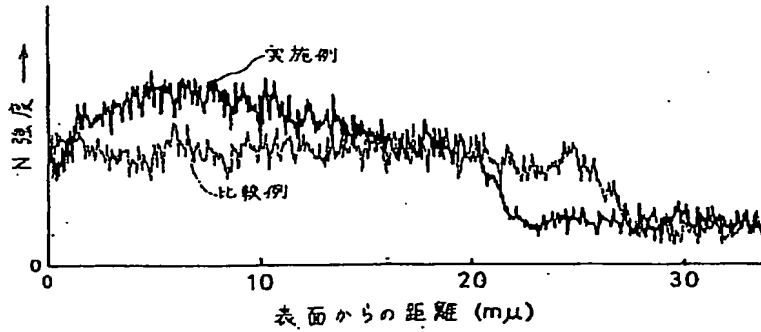
## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、この発明の鋼の窒化方法は、鋼の表面に窒素を反応させて硬質の窒化層を形成する鋼の窒化方法において、鋼を予めフッ素を含む反応ガス雰囲気中に加熱保持して表面層にフッ化物膜を生成した後窒化雰囲気中で加熱して窒化層を形成するという構成をとる。ここで、窒化方法とは、浸炭窒化法、酸窒化法、浸炭窒化法等の各種窒化法を包含する。

【0009】 本発明で使用されるフッ素含有反応ガスとしては、例えば  $\text{NF}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{F}_2$  等のフッ素化合物もしくはフッ素を含むハロゲンガスがある。これらフッ素化合物のうち、反応性、取扱い性等の面で  $\text{NF}_3$  が最も優れており、実用的である。上記フッ素化合物を含有する反応ガス雰囲気下で鋼の被加工物を例えば  $\text{NF}_3$  の場合  $150 \sim 350^\circ\text{C}$  の温度に加熱保持し、被加工物を表面処理した後、公知の窒化用ガス、例えばアンモニアを用いて窒化処理（または浸炭窒化処理）を行うのである。フッ素を含む反応ガス雰囲気のフッ素化合物濃度は例えば  $1000 \sim 10000 \text{ ppm}$  であり、該雰囲気中での保持時間は、鋼種、ワークの形状寸法、加熱温度等に応じて適当な時間を選べばよく、通常は十数分～数十分である。

【0010】 本発明の方法をより具体的に説明すると、

【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年6月24日

## 【手続補正1】

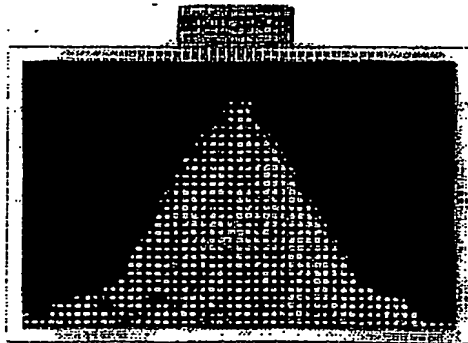
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



## 【手続補正2】

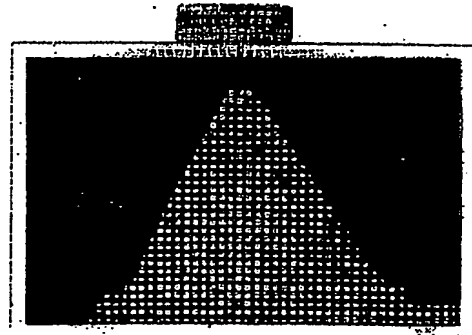
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 北野 憲三  
大阪府河内長野市小山田町1498-1

(72)発明者 湊 輝男  
和歌山県橋本市城山台3丁目38-2